

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322362

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-74277	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月17日	(72) 発明者	佐野 健志 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-57468	(72) 発明者	藤田 政行 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)3月17日	(72) 発明者	藤井 孝則 守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中島 司朗

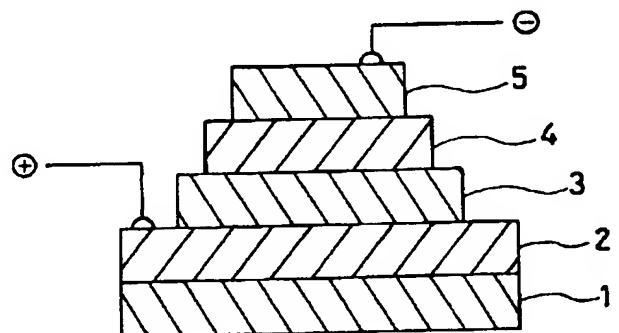
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 高輝度で高効率な発光を示し、且つ、様々な用途を有する化合物を素子の材料として用いた電界発光素子を提供することを目的とする。

【構成】 ホール注入電極2と電子注入電極5の間に、少なくとも有機発光層4を含む有機薄膜層を有する電界発光素子において、上記有機薄膜層に10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が用いられていることを特徴とする電界発光素子。

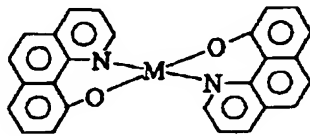


【特許請求の範囲】

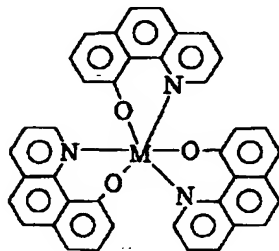
【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極の間に、少なくとも有機発光層を含む有機薄膜層を有する電界発光素子において、

上記有機薄膜層に下記化1、2に示す10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が用いられていることを特徴とする電界発光素子。

【化1】



【化2】



【請求項2】 上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が用いられているのが有機発光層であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 上記有機発光層がドーパントと母材とからなり、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体がドーパントの材料として用いられていることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 上記有機発光層がドーパントと母材とからなり、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が母材の材料として用いられていることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 上記有機薄膜層が少なくとも有機発光層と電子輸送層を有し、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が電子輸送層に用いられていることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体の中心金属が、周期律表2族、3族の金属の中から選択されることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に少なくとも有機発光層を含む有機薄膜層を有する電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報機器の多様化に伴って、CRTより低消費電力で空間占有容積が少ない平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子とし

ては液晶、プラズマディスプレイ等があるが、特に、最近では自己発光型で、表示が鮮明な電界発光素子が注目されている。ここで、上記電界発光素子は構成する材料により無機電界発光素子と有機電界発光素子とに大別することができる。無機電界発光素子は既に実用化されている。

【0003】 しかしながら、上記無機電界発光素子の駆動電圧は高電界の印加によって、加速された電子が発光中心を衝突して発光させるという、所謂、「衝突型励起発光」であるため、高電圧で駆動させる必要がある。このため、周辺機器の高コスト化を招来するという課題を有していた。これに対し、上記有機電界発光素子は、電極から注入された電荷（ホール、及び、電子）が発光体中で再結合して発光するという、所謂、「注入型発光」であるため、低電圧で駆動することができる。しかも、有機化合物の分子構造を変更することによって任意の発光色を得ることができるといった利点もある。従って、有機電界発光素子はこれからの表示素子として非常に有望である。

【0004】 ここで、有機電界発光素子は一般に、2層構造〔ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層とが形成された構造（SH-A構造）、または、ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造（SH-B構造）〕、或いは3層構造〔ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造〕のような素子構造を有している。上記ホール注入電極としては、金やITO（インジウムスズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料を用い、上記電子注入電極としては、Mgのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。また上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層には、有機材料が用いられ、ホール輸送層はp型半導体の性質、電子輸送層は、n型半導体の性質を有する材料が用いられる。上記発光層は、上記SH-A構造ではn型半導体の性質、SH-B構造ではp型半導体の性質、DH構造では中性に近い性質を有する材料が用いられる。いずれにしてもホール注入電極から注入されたホールと電子注入電極から注入された電子が、発光層とホール（または電子）輸送層の界面、および、発光層内で再結合して発光するという原理である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、有機電界発光素子にとって、現在最も重要な課題は、その発光の高輝度化、高効率化である。これは以下のような理由によるものである。

① 高輝度化の理由

有機電界発光素子を実際に用いる用途としては、例えば、自己発光型でない液晶表示素子等のバックライトに用いる例や、或いは、フラットテレビの表示素子として用いる例などをあげることができる。

【0006】自己発光型でない表示素子のバックライトに用いる場合は、 1000cd/m^2 以上の高い輝度が要求される。またフラットテレビ等に有機電界発光素子自体を表示素子として用いる場合、表示が美しく、見やすいという点でも高輝度である必要がある。

② 高効率化の理由

より低電圧、低電流密度で発光させることができると、発光時の素子に対する負担が軽減し、素子の耐久性の向上を図ることができる。

【0007】また実用面から考えると、消費電力の軽減ができ、さらに低消費電力による機器の軽量化、コンパクト化を図ることができる。現在存在する高輝度、高効率の発光を呈する電界発光素子としては、素子の材料として8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム錯体を用いたものがある。しかし、この素子よりさらに高輝度、高効率の発光を呈する素子が嚮望されている。

【0008】そこで、本発明は、上記現状に鑑み、高輝度、高効率の発光を呈する有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ホール注入電極と電子注入電極の間に、少なくとも有機発光層を含む有機薄膜層を有する電界発光素子において、上記有機薄膜層に上記化1、2に示す10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が用いられていることを特徴とする。

【0010】請求項2の発明は、請求項1において、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体を用いられているのが有機発光層であることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項2の発明において、上記有機発光層がドーパントと母材とからなり、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体がドーパントの材料として用いられていることを特徴とする。

【0011】請求項4の発明は、請求項2の発明において、上記有機発光層がドーパントと母材とからなり、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が母材の材料として用いられていることを特徴とする。請求項5の発明は、請求項1の発明において、上記有機薄膜層が少なくとも有機発光層と電子輸送層を有し、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体が電子輸送層に用いられていることを特徴とする。

【0012】請求項6の発明は、請求項1記載の発明において、上記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体の中心金属が、周期律表2族、3族の金属の中から選択されることを特徴とする。

【0013】

【作用】前記10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体は固体状態において、強いケイ光を持つ化合物であり、有機発光層の発光材料として用いることができる。この10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯

体は蛍光収率が高いので、有機発光層の発光材料として用いた有機電界発光素子は高輝度、高効率な発光を示す。

【0014】また、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体は電子輸送性があり、有機電子輸送層の材料、或いは有機発光層の母材として、用いることができる。この10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体の電子輸送性は高く、有機電子輸送層の材料、或いは有機発光層の母材として用いた有機電界発光素子は高輝度、高効率の発光を示す

【0015】

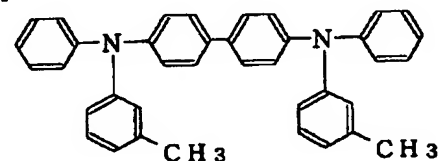
【実施例】本発明の電界発光素子について、以下図面を用いて説明を行う。

（実施例1）図1は本発明の実施例1に係る電界発光素子の断面図であり、ガラス基板1上には、ホール注入電極2と、有機ホール輸送層3（500Å）と、有機発光層4（500Å）と、電子注入電極5（2000Å）とが順に形成されている。

【0016】ホール注入電極2の材料としてインジウム-スズ酸化物が、有機ホール輸送層3の材料としてジアミン誘導体（TPD 下記化3に示す）が、有機発光層4の材料として10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-ベリリウム錯体（Be**q**₂ 下記化4に示す）が、電子注入電極5の材料としてMgIn合金（10対1）が、それぞれ用いられている。

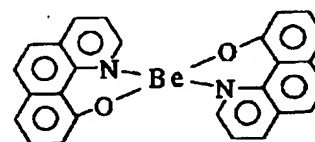
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】ここで、上記構造の電界発光素子を以下のようにして作成した。まず、ガラス基板1上にインジウム-スズ酸化物（ITO）が形成された基板を中性洗剤により洗浄した後、アセトン中で20分間、エタノール中で20分間超音波洗浄を行なった。この後、上記ITOからなるホール注入電極2上にTPDを真空蒸着して、有機ホール輸送層3を形成した。続いて、この有機ホール輸送層3上にBe**q**₂を真空蒸着して有機発光層4を形成し、さらにその上にMgIn合金からなる陰極5を真空蒸着により形成した。

【0020】尚、これらの蒸着は何れも真空度 1×10^{-6} Torr、基板温度 20°C 、有機層の蒸着速度 $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ という条件で行なった。上記有機発光層の材料として用いた10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-ペリリウム錯体は、以下のようにして合成を行なった。

(錯体の合成) 先ず、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン 1.53 g (7.84 mmol) をフラスコに入れ、このフラスコ中にメタノールとエタノールの混合溶液(1対1) 40 ml を注ぎ、加温しながら溶解させた。

【0021】 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 0.69 g (3.92 mmol) を別のフラスコにいれ、純水 100 ml に溶解させた。ペリリウム水溶液に10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンのアルコール溶液を攪拌しながら、注ぎ込むと青緑色の強い蛍光を持った沈澱が析出した。 1 N の NaOH 水溶液で pH を中性から弱アルカリに調整し、沈澱を完全に析出させた。沈澱物は吸引ろ過を行い、 80°C で2時間の加熱乾燥を行なった。この沈澱物をトレインサブレーション法を用いた昇華精製装置(H. J. Wagner, R. O. Loutfy, and C. K. Hsiao, J. Mater. Sci., 17, 2781 (1982) の論文による)を用いて精製をおこなった。

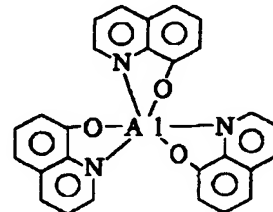
【0022】得られた微結晶には青緑色の強いケイ光(ピーク波長 510 nm)が確認された。このように作

製した電界発光素子を、以下(A_1)素子と称する。

(比較例1) 有機発光層の材料として8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム錯体(Alq_3 下記化5に示す)を用いた以外は、上記実施例1と同様に素子を作成した。

【0023】

【化5】



【0024】このように作製した電界発光素子を、以下(X_1)素子と称する。

(実験1) 本発明の(A_1)素子と、比較例の(X_1)素子とを用いて、素子を発光させた際の発光のピーク波長、最高輝度、及び、発光色を測定したので、その結果を発光させた際の電圧、電流密度とあわせて表1に示す。

【0025】

【表1】

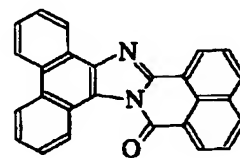
素子名	ELピーク波長 (nm)	最高輝度 (cd/m^2)	電流密度 (mA/cm^2)	電圧 (V)	発光色
A_1	516	18620	595	19	緑
X_1	525	14000	600	20	緑

【0026】表1から明らかなように、(X_1)素子の最高輝度は $14000 \text{ cd}/\text{cm}^2$ と大変高輝度であるが、(A_1)素子の最高輝度は $18620 \text{ cd}/\text{m}^2$ とさらに高輝度であった。また、両者の駆動電圧、電流を比較すると(A_1)素子の方が低いにも関わらず、高輝度であり、高効率な発光であることも明らかである。

(実施例2) 発光層の材料として、母材に Bebq_2 を用い、ドーパントに橙色ケイ光色素であるフタロペリノン(下記化6に示す)を用いて、発光層を形成した以外は、上記実施例1と同様に素子を作製した。

【0027】

【化6】

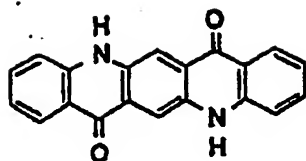


【0028】このように作製した電界発光素子を、以下(A_2)と称する。

(実施例3) 発光材料として母材に Bebq_2 を用い、ドーパントに下記化7に示すキナクリドン(母材に対して $0.3 \text{ wt}\%$ 添加)を用いて、発光層を形成した以外は、上記実施例2と同様に素子を作製した。

【0029】

【化7】

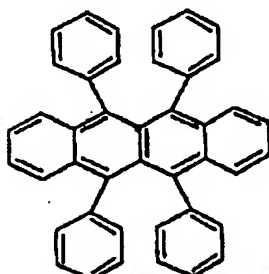


【0030】このように作製した電界発光素子を、以下(A₃)素子と称する。

(実施例4) 発光材料として母材にBe b q₂を用い、ドーパントに下記化8に示すルブレン(母材に対して1.15wt%添加)を用いて、発光層を形成した以外は、上記実施例2と同様に素子を作製した。

【0031】

【化8】



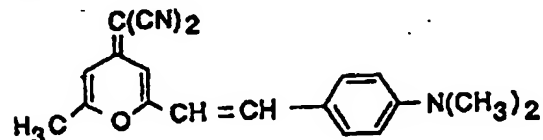
【0032】このように作製した電界発光素子を、以下(A₄)素子と称する。

(実施例5) 発光材料として母材にBe b q₂を用い、

ドーパントに下記化9に示す4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(母材に対して1.15wt%添加)を用いて、発光層を形成した以外は、上記実施例2と同様に素子を作製した。

【0033】

【化9】



【0034】このように作製した電界発光素子を、以下(A₅)素子と称する。

(比較例2) 発光層の母材としてA1 q₃を用いた以外は上記実施例2と同様に素子を作製した。このように作製した素子を以下(X₂)素子と称する。

(実験2) 本発明の(A₂)~(A₅)素子と比較例の(X₂)素子を用いて、ホール注入電極をプラス電子注入電極をマイナスにバイアスすることにより、電圧の印加を行ない、素子の発光特性について調べたのでその結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

素子名	ELピーク 波長 (nm)	最高輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm)	電圧 (V)	発光開始 電圧 (V)	最高発光 効率 (lm/W)	発光色
A ₂	590	2500	200	20	8.0	0.55	橙
A ₃	540	74100	690	11	2.5	14.9	緑
A ₄	562	47700	1050	10	2.4	7.2	黄
A ₅	610	15200	990	12	3.0	1.1	橙
X ₂	590	1700	220	21	9.0	0.35	橙

【0036】まず、表2に示めされた(A₂)~(A₅)素子の発光ピーク波長は、母材であるBe b q₂のピーク波長(515nm付近)とは異なっており、素子の発光がドーパントによって起こっていることがわかる。したがって、Be b q₂は有機発光層における母材になりうる事が確認できた。また、比較例の(X₂)素子と比較して、(A₂)~(A₅)素子の発光輝度はいずれも高かった。

【0037】さらに、最高発光効率についても、(X₂)素子の値と比較して、(A₂)~(A₅)素子の値はいずれも高かった。さらに、発光開始電圧(1cd/

m²の輝度が得られる電圧)を見ると、(A₂)~(A₅)素子、特に、(A₃)~(A₅)素子は、低い電圧から発光が見られ、発光効率が高いことがわかる。

【0038】以上のような結果からBe b q₂を発光材料の母材に用いることにより、高輝度、高効率の発光を得ることのできる有機電界発光素子を作製することができると明らかになった。

(実施例6) 電界発光素子の構造を、ガラス基板上にホール注入電極と、ホール輸送層(500Å)と、発光層(100Å)と、電子輸送層(400Å)と電子注入電極とが順に形成された3層構造とし、発光層の材料とし

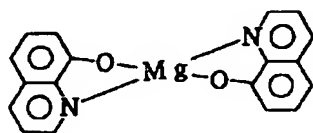
てフタロペリノン（上記化6に示す）を用い、電子輸送層の材料としてはBe b q₂を用いた以外は上記実施例1と同様に素子を作製した。

【0039】このように作製した素子を以下（A₆）と称する。

（比較例3）電子輸送層の材料として8-ヒドロキシキノリン-マグネシウム錯体（Mg q₂ 下記化10に示す）を用いる以外は、上記実施例3と同様に素子を作製した。

【0040】

【化10】



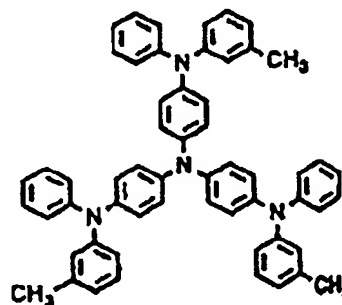
素子名	ELピーク 波長 (nm)	最高輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)	発光色
A ₆	590	1000	190	19	橙
X ₃	590	700	210	22	橙

【0043】表3から明らかなように、比較例の（X₃）素子と比べて、実施例の（A₆）素子は、高輝度、高効率で発光することがわかった。

（実施例7）電界発光素子の構造を、図2に示すように、ガラス基板1上に、ホール注入電極2と、第一有機ホール輸送層（400Å）3aと、第二有機ホール輸送層（140Å）3bと、有機発光層（500Å）4と、電子注入電極（2000Å）5とが順に形成された構造とし、第一ホール輸送層3aの材料としては下記化11に示す4, 4', 4"-トリス（3-メチルフェニルフェニル-アミノ）トリフェニルアミン（以下MTDA TAと称する）を用い、第二ホール輸送層3bの材料としてはTPDが用いられる以外は、上記実施例3と同様に素子を作製した。

【0044】

【化11】



【0045】このように作製した素子を以下、（A₇）素子と称する。

（実験4）実施例の（A₇）素子を用いてホール注入電極をプラス、電子注入電極をマイナスにバイアスし、電圧を印加し、素子を発光させ、素子の発光特性を調べたので、その結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

素子名	ELピーク 波長 (nm)	最高輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)	発光開始 電圧 (V)	最高発光 効率 (lm/W)	発光色
A ₇	540	121800	990	14	2.9	18.1	緑

【0047】表4から明らかなように、(A₇)素子は、大変高い輝度と発光効率を有した素子であり、同じ発光層の材料を有する(A₃)素子よりさらに発光輝度や発光効率が向上している。これは、母材としてBe b q₂を用いていることと同時に、以下のような理由から起こるものと考えられる。

【0048】ホール注入電極から注入されたホールは、ホール注入電極、有機ホール輸送層間のホール注入障壁を乗り越えて有機ホール輸送層側に移動し、さらに有機ホール輸送層、有機発光層間のホール注入障壁を乗り越えて発光層に移動し発光に寄与する。このホール注入障壁が大きいとホールの移動が困難になり、発光効率の低下や輝度の低下が起こる。

【0049】本実施例では、有機ホール輸送層を2層とすることで、ホール注入電極、有機ホール輸送層間のホール注入障壁が分割され、ホールの移動がスムーズにおこり発光効率や輝度が向上したものと考えられる。尚、このホール注入障壁は各層の材料の価電子帯準位(イオン化ポテンシャル)の差で表される。従って有機ホール輸送層を2層にする場合には、ホール注入電極側の第一有機ホール輸送層の価電子帯準位(イオン化ポテンシャル)はホール注入電極より大きく、第二有機ホール輸送層より小さくしなければならない。

【0050】本実施例のホール注入電極、第一有機ホール輸送層、第二有機ホール輸送層に用られた材料の価電子帯準位(イオン化ポテンシャル)を、以下に示す。

ホール注入電極	: ITO	4.7 eV
第一有機ホール輸送層	: MTDATA	5.0 eV
第二有機ホール輸送層	: TPD	5.4 eV

(その他の事項)

- ① 上記した以外にも、有機発光層において10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体をドーパントとして用いることができる。
- ② また10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体として、中心金属がベリリウムであるものを用いたが、これ以外にも周期率表の第2族、第3族の金属を用いることはできる。
- ③ 上記実施例においては、上記化1に示すような配位子と金属が2対1の10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体を用いられたが、上記化2に示すような配位子と金属が3対1の10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体を用いることもできる。
- ④ 有機発光層の材料として10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体を用いる場合、上記素子の構造が実施例に示したSH-A以外にも、SH-B、及び、DH構造の場合でも用いることで同様の効果を得る

ことができる。

⑤ 有機電子輸送層の材料として10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体をもちいる場合、上記素子構造が上記実施例に示したDH構造以外にも、SH-B構造の場合でも用いることで同様の効果を与えることができる。

⑥ 母材としてBe b q₂を用いる場合、ドーパントとして上記化6に示したフタロペリノン以外にも、フタロペリノン骨格を持つフタロペリノン誘導体を用いることができる。

⑦ 母材としてBe b q₂を用いる場合、ドーパントとして上記化7に示したキナクリドン以外にも、キナクリドン骨格を持つキナクリドン誘導体を用いることができる。

⑧ 母材としてBe b q₂を用いる場合、ドーパントとして上記化8に示したルブレン以外にも、ルブレン骨格を持つルブレン誘導体を用いることができる。

⑧ 母材としてBe b q₂を用いる場合、ドーパントとして上記化9に示したDCM以外にも、DCM骨格を持つDCM誘導体を用いることができる。

⑨ 母材としてBe b q₂を用いる場合、上記以外にも、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アントラセン誘導体、カーボスチリル誘導体、ピラゾリン誘導体、ブタジエン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、コロネン誘導体、オキサゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、キノリノール系金属錯体、テトラセン誘導体、ユーロビウム錯体誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、ローダミン誘導体、スチリル誘導体、ナフタセン誘導体、スクアリリウム誘導体をドーパントとして用いることができる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電界発光素子によれば、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン-金属錯体を有機発光層の材料、或いは、電子輸送層の材料に用いることにより、従来のもより、高輝度、高効率の発光を呈する有機電界発光素子を提供することができるという効果を奏した。

【図面の簡単な説明】

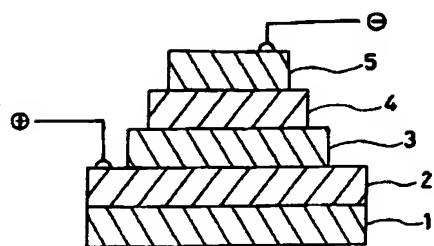
【図1】本発明の一例にかかる電界発光素子の断面図である。

【図2】本発明の一例にかかる電界発光素子の断面図である。

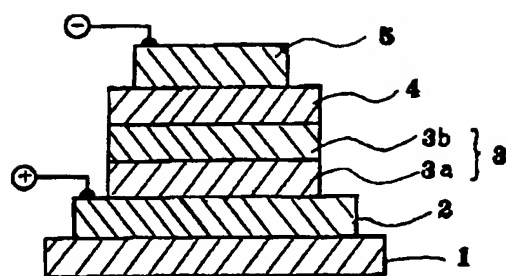
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ホール注入電極
- 3 有機ホール輸送層
- 4 有機発光層
- 5 電子注入電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 浜田 祐次
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72) 発明者 西尾 佳高
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内

(72) 発明者 柴田 賢一
守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機
株式会社内